

# Novel Materials for CO<sub>2</sub> Capture and Conversion to Methanol

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Martin, Oliver

**Publication date:**

2016

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010659005>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO. 23488

# Novel Materials for CO<sub>2</sub> Capture and Conversion to Methanol

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

OLIVER MARTIN

Dipl.-Chem., Universität Stuttgart, Germany  
born on 16.03.1987  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez, examiner  
Prof. Dr. A. Steinfeld, co-examiner  
Dr. D. Curulla-Ferré, co-examiner

2016

# Summary

Numerous investigations evidenced an irregular, steady, and accelerating increase of the mean surface temperature of the globe in the last decades, which has mainly been correlated with the growing concentration of greenhouse gases in the atmosphere, particularly that of CO<sub>2</sub> arising from the large-scale use of fossil fuels. The effects of this trend can hardly be foreseen, but most scientists accept that it will strongly influence the global climate over the next centuries leading to the life-threatening rise of the sea level, droughts, and extreme weather phenomena, among others. Therefore, the abatement of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions is considered as one of the main challenges to be tackled currently, which requires the development of new technologies in the fields of CO<sub>2</sub> capture, utilization, and storage (CCUS). Within the valorization of CO<sub>2</sub>, the conversion of CO<sub>2</sub> captured from large-point sources (such as power plants) into the platform chemical methanol (MeOH) is one attractive route, assuming that the required H<sub>2</sub> is produced from a renewable source (*e.g.*, biomass). In this context, this thesis aims at the identification and understanding of efficient and stable CO<sub>2</sub> sorbents and MeOH synthesis catalysts.

The drawbacks associated with the liquid amine scrubbing in the standard CO<sub>2</sub> separation process (such as energy penalties, equipment corrosion, or solvent degradation) have triggered the exploration of alternative sorbent materials such as zeolites, alkali carbonates, hydrotalcites, and calcium oxide. However, practically-relevant aspects like hydrothermal stability (in view of the presence of steam in the gas feed) and scalability of preparation routes were often neglected in these investigations. Herein, dawsonite-based sorbents ((Na,K)AlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) are demonstrated as hydrothermally-stable materials, due to their ability to reversibly incorporate CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into their crystal lattice preferably under elevated pressures. Distinct preparation strategies are compared and their impact on the textural properties is discussed, revealing that meso- and macroporosity are key for retaining the mechanical integrity of the technical shapes upon the reversible crystal growth of the dawsonite phase.

Alternatively, HKUST-1, a Cu-based metal-organic framework (MOF), is investigated as a sorbent featuring large and fast CO<sub>2</sub> uptakes, focussing on understanding the hydrothermal degradation mechanism of this material. Owing to a memory effect unveiled herein, the MOF

structure can be recovered through a facile *in-situ* solvent treatment, avoiding the frequent replacement of this expensive material in the capture unit and thus lowering the costs of the process.

The current industrial use of  $\text{CO}_2$  in the MeOH synthesis process over  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  is restricted to small amounts added to the syngas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) feed to boost the MeOH formation rate. Interestingly, the reaction rate at optimal  $\text{CO}_2$  concentrations greatly exceeds the individual hydrogenation rates of CO and  $\text{CO}_2$ . In order to unravel this ‘ $\text{CO}_2$  promotion’ effect, kinetic studies over model catalysts comprising different amounts of Cu, ZnO, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are undertaken. A new probing methodology, consisting of the consecutive alteration of the  $\text{CO}_2$  concentration in the syngas feed, is developed to correlate the  $\text{CO}_2$  promotion with the catalyst composition, pointing to an important role by ZnO. Besides,  $\text{H}_2\text{O}$  co-feeding experiments unveil the promoting and inhibiting effects of this compound relating the  $\text{CO}_2$  promotion to the water-gas shift (WGS) reaction.

The marked loss in activity with time on stream observed for Cu-based catalysts in  $\text{CO}_2$ -promoted MeOH synthesis was studied on a commercial  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  catalyst correlating its performance under  $\text{CO}/\text{H}_2$  or  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  feeds with changes in crystalline features and the reducibility of the material. Additionally, a  $\text{CO}_2$ -rich gas feed is applied which could be obtained from a solar-driven thermochemical reactor splitting  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  to provide a sustainable syngas feedstock. Moreover, the deactivation under this gas composition is investigated in a daily startup-shutdown process confronting the intermittent availability of the solar syngas. Protocols are derived to minimize the decrease in activity caused by the irreversible formation of crystalline  $\text{ZnCO}_3$  and/or detrimental electronic configurations of the Cu phase and guidelines are provided for improved catalysts.

The role of ZnO in MeOH synthesis catalysts is further explored through testing of  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  model catalysts with different Zn content. After confirming  $\text{CO}_2$  as the main carbon source in MeOH synthesis from mixed syngas feeds, a relationship between the selectivity and activity in  $\text{CO}_2$  hydrogenation and the surface amount of Zn is derived. It is found that Zn-rich catalysts boost the MeOH formation rate and suppress the reverse WGS. This is explained based on an enhanced electron transfer from ZnO to Cu for the activation of  $\text{CO}_2$ , a theory

supported by the promoting effect of small amounts of Au added to the catalyst. Remarkably, the performance of the optimized material in MeOH synthesis from CO<sub>2</sub> and mixed syngas exceeds that of the commercial sample.

To attain a particle-level understanding of the CO<sub>2</sub> promotion, *operando* characterization techniques are developed to study a commercial Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under industrial reaction conditions in gas feeds containing CO/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, or the optimal CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture. Specifically, synchrotron X-ray powder diffraction (SXRPD) and modulated-excitation diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (ME-DRIFTS) are applied to analyze the particle sizes and shapes of Cu and ZnO and to monitor reaction intermediates at the catalyst surface, respectively. A key impact of the morphology of the ZnO particles on the WGS reaction is unraveled, which provides a rationale to the CO<sub>2</sub> promotion emphasizing the importance of advanced analytical methods to understand the function of heterogeneous catalysts.

The H<sub>2</sub>O, produced in equimolar amounts in CO<sub>2</sub> hydrogenation, triggers the deactivation and inhibition of Cu-based catalysts investigated before and therefore limits the application of these materials in MeOH synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas feeds. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is thus assessed as an alternative system for this reaction. Oxygen vacancies are evidenced as the active sites on this material and the *in-situ* tunability of their amount is demonstrated. Moreover, supporting this active phase onto a ZrO<sub>2</sub> carrier generates a catalyst which surpasses the benchmark Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in terms of activity, selectivity, and stability. The possibility to prepare this catalyst in technical form endows it with further potential for an industrial application. Based on these findings, two patent applications have been filed.

Overall, this thesis introduces strategies bridging the gap between the fundamental understanding at the atomic scale of CO<sub>2</sub> sorbents and MeOH synthesis catalysts and the industrial processes. Based on the design guidelines, materials featuring promising performance have been developed which mark a step ahead toward a technical realization of CCUS technologies.

# Zusammenfassung

Zahlreiche Untersuchungen stellten eine außergewöhnliche, stetig beschleunigte Zunahme der durchschnittlichen globalen Oberflächentemperatur über die letzten Jahrzehnte fest. Dies wird hauptsächlich mit der aufgrund der großindustriellen Nutzung fossiler Energieträger steigenden Konzentration an Treibhausgasen in der Atmosphäre in Verbindung gebracht wird, insbesondere mit der von  $\text{CO}_2$ . Die Auswirkungen dieses Trends können kaum vorhergesehen werden, aber Wissenschaftler erwarten eine starke Beeinflussung des globalen Klimas in den nächsten Jahrhunderten, was zu lebensbedrohlichen Effekten wie dem Ansteigen des Meeresspiegels, zunehmenden Dürreperioden und extremen Wetterphänomenen führen könnte. Deshalb wird die Eindämmung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen als eine der derzeitig größten zu bewältigenden Herausforderungen angesehen. Für dieses Ziel sind neue Technologien in den Bereichen der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung, -Verwendung, und -Speicherung (*engl.*  $\text{CO}_2$  capture, utilization, and storage, CCUS) erforderlich. In Bezug auf die  $\text{CO}_2$ -Verwertung erscheint die Umsetzung von aus Großemittern (wie Kraftwerken) abgeschiedenem  $\text{CO}_2$  in die Plattformchemikalie Methanol ( $\text{MeOH}$ ) als eine attraktive Strategie, sofern der für die Reaktion benötigte  $\text{H}_2$  von erneuerbaren Quellen (wie z.B. Biomasse) stammt. Vor diesem Hintergrund zielt diese Doktorarbeit auf die Entwicklung und das Verständnis von effizienten und stabilen  $\text{CO}_2$ -Sorptionsmitteln und  $\text{MeOH}$ -Synthesekatalysatoren ab.

Die mit der Flüssigaminwäsche im Standard- $\text{CO}_2$ -Abtrennverfahren einhergehenden Nachteile (wie z.B. Energieeinbußen, Korrosion der Anlagen oder Zersetzung des Sorptionsmittels) haben die Erforschung alternativer Stoffe (wie z.B. Zeolithe, Alkalicarbonat, Hydrotalcite und Calciumoxid) ausgelöst. Allerdings wurden dabei praktisch bedeutsame Aspekte wie die hydrothermale Stabilität (relevant aufgrund des im zu trennenden Gasstroms enthaltenen Wasserdampfs) und die Skalierbarkeit der Synthesewege vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit wird die hydrothermale Stabilität von Dawsonit-basierten Sorptionsmitteln ( $(\text{Na,K})\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ ) demonstriert, welche daraus resultiert, dass diese Materialien  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt unter erhöhtem Druck reversibel in ihr Kristallgitter einlagern können. Unterschiedliche Präparationsmethoden werden miteinander verglichen, und ihr Einfluss auf die

strukturellen Eigenschaften wird diskutiert. Die Meso- und Makroporosität bilden den Schlüssel für den Erhalt der mechanischen Integrität der technischen Formkörper während des reversiblen Kristallwachstums der Dawsonitphase.

HKUST-1, eine Cu-basierte metallorganische Gerüstverbindung (*engl.* metal-organic framework, MOF), wurde aufgrund seiner großen und schnellen Aufnahmefähigkeit von  $\text{CO}_2$  als alternatives Sorptionsmittel untersucht. Hierbei wurde der Fokus auf die hydrothermale Zersetzung dieses Materials gelegt. Durch den in dieser Arbeit entdeckten ‘Memory’-Effekt kann die ursprüngliche MOF-Struktur durch eine einfache Lösemittelbehandlung *in situ* zurückgewonnen werden. Dies macht ein häufiges Austauschen dieses teuren Stoffes in der  $\text{CO}_2$ -Abscheidungseinheit überflüssig und verringert somit die Gesamtkosten des Prozesses.

Der gegenwärtige Einsatz von  $\text{CO}_2$  im industriellen Methanolsyntheseprozess an einem Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ist auf kleine Mengen beschränkt, die dem Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) zugesetzt werden, um die MeOH-Reaktionsrate zu steigern. Interessanterweise ist die Rate bei optimalen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen um ein Vielfaches höher als die Raten der reinen CO- oder  $\text{CO}_2$ -Hydrierung. Um diesen ‘ $\text{CO}_2$ -Promotionseffekt’ zu verstehen, werden kinetische Studien an Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Mengen der Komponenten Cu, ZnO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Eine neue Testmethode wird entwickelt, welche die schrittweise Veränderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Gaszustrom beinhaltet, um die  $\text{CO}_2$ -Promotion mit der Katalysatorzusammensetzung zu korrelieren. Die Ergebnisse weisen auf eine wichtige Rolle von ZnO hin. Darüber hinaus werden in Experimenten, in denen dem Gasstrom Wasserdampf zugesetzt wird, die promovierenden und inhibierenden Effekte von  $\text{H}_2\text{O}$  aufgezeigt, wodurch die  $\text{CO}_2$ -Promotion mit der Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) in Verbindung gebracht wird.

Der kontinuierliche Aktivitätsverlust während des Betriebs von Cu-basierten Katalysatoren in der  $\text{CO}_2$ -promovierten MeOH-Synthese wird an einem kommerziellen Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator analysiert, indem seine Leistung in Gasströmen von  $\text{CO}/\text{H}_2$  oder  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mit den Veränderungen der kristallinen Eigenschaften und seiner Reduzierbarkeit korreliert wird. Zudem wird die Umsetzung eines  $\text{CO}_2$ -reichen Gasstroms untersucht, der so z.B. von einem solarbetriebenen thermochemischen,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auftrennenden Reaktor stammen könnte, und so eine nachhaltige Quelle für Synthesegas liefern würde. Mit diesem Gasstrom

wird ebenfalls das Desaktivierungsverhalten bei einem täglichen Anfahren und Abschalten des Prozesses erforscht, um die nur zeitweise Verfügbarkeit des solaren Synthesegases zu berücksichtigen. Betriebsvorschriften werden hieraus abgeleitet, um die Abnahme der Aktivität zu minimieren, die durch die irreversible Bildung von  $\text{ZnCO}_3$  bzw. von nachteiligen elektronischen Konfigurationen der Kupferphase verursacht werden. Des Weiteren werden Richtlinien für das Design verbesserter Katalysatoren aufgestellt.

Die Rolle des  $\text{ZnO}$  in  $\text{MeOH}$ -Synthesekatalysatoren wird an  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Modellkatalysatoren mit unterschiedlichem  $\text{Zn}$ -Gehalt vertieft untersucht. Nachdem  $\text{CO}_2$  gegenüber  $\text{CO}$  als die Hauptkohlenstoffquelle in der  $\text{MeOH}$ -Synthese von gemischten Synthesegasströmen identifiziert wird, wird die Selektivität und Aktivität in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung mit der Oberflächenkonzentration von  $\text{Zn}$  in Beziehung gesetzt.  $\text{Zn}$ -reiche Katalysatoren steigern die  $\text{MeOH}$ -Bildungsrate und unterdrücken die inverse WGSR. Dieser Effekt wird durch den erhöhten Elektronentransfer von  $\text{ZnO}$  zu  $\text{Cu}$  erklärt, welcher für die Aktivierung des  $\text{CO}_2$  benötigt wird. Dieses Postulat wird durch den gefundenen Promotoreffekt gestützt, wenn dem Katalysator kleine Mengen an  $\text{Au}$  zugesetzt werden. Erstaunlicherweise stellt sich das in dieser Studie entwickelte optimierte Material für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  oder von gemischtem Synthesegas als wesentlich leistungsfähiger heraus als das gegenwärtig genutzte kommerzielle System.

Um ein Verständnis der  $\text{CO}_2$ -Promotion auf dem Partikellevel zu erlangen, werden *Operando*-Charakterisierungsmethoden entwickelt, sodass der kommerzielle  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator unter industriellen Reaktionsbedingungen in  $\text{CO}/\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  oder  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  untersucht werden kann. Synchrotron-Röntgenstrahlenpulverdiffraktometrie (*engl.* synchrotron X-ray powder diffraction, SXRPD) und modulierte Anregung – diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (*engl.* modulated-excitation diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, ME-DRIFTS) werden eingesetzt, um sowohl die Größe als auch die Morphologie der  $\text{Cu}$ - und  $\text{ZnO}$ -Partikel zu analysieren bzw. die Reaktionszwischenprodukte auf der Katalysatoroberfläche zu bestimmen. Dabei wurde ein besonderer Einfluss der  $\text{ZnO}$ -Partikelformen auf die WGSR erkannt, wodurch das strukturelle Grundprinzip der  $\text{CO}_2$ -Promotion erklärt werden kann. Diese Ergebnisse bekräftigen die



Wichtigkeit fortschrittlicher Analysemethoden, um die Funktionsweise von heterogenen Katalysatoren verstehen zu können.

H<sub>2</sub>O, welches in äquimolaren Mengen während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung produziert wird, verursacht die zuvor untersuchte Desaktivierung sowie Inhibierung von Cu-basierten Katalysatoren und schränkt somit deren Einsatz in der MeOH-Synthese aus CO<sub>2</sub>-reichen Gaszuströmen ein. Deshalb wird In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als alternatives System für diese Reaktion untersucht. Es wird nachgewiesen, dass Sauerstoff-Fehlstellen als aktive Zentren in diesem Material fungieren, und es wird gezeigt, wie deren Anzahl *in situ* beeinflusst werden kann. Das Aufbringen dieser aktiven Phase auf ZrO<sub>2</sub>-Träger führt zu einem System, das die Leistung des Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vergleichskatalysators im Sinne von Aktivität, Selektivität und Stabilität bei Weitem übertrifft. Die Möglichkeit, dieses Material auch in technischer Form herstellen zu können, verleiht ihm das Potential für eine industrielle Anwendung. Basierend auf diesen Resultaten wurden zwei Patente angemeldet.

Insgesamt werden in dieser Doktorarbeit Strategien entwickelt, um die Lücke zwischen dem fundamentalen Verständnis von CO<sub>2</sub>-Sorptionsmitteln und MeOH-Synthesekatalysatoren auf einem atomaren Level und dem entsprechenden industriellen Prozess zu schließen. Auf der Grundlage der abgeleiteten Richtlinien für das Design dieser Materialien konnten Systeme mit vielversprechender Leistung entwickelt werden, um einen Schritt weiter in Richtung einer technischen Realisierbarkeit von CCUS zu gehen.